

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 10/42		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44061 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Juli 2000 (27.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE00/00177		(81) Bestimmungsstaaten: DE, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	19. Januar 2000 (19.01.00)		
(30) Prioritätsdaten:	199 02 600.9	23. Januar 1999 (23.01.99)	DE
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>):	FORTU BAT BATTERIEN GMBH [DE/DE]; Wöschbacher Strasse 37, D-76327 Pfinztal (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>):	HAMBITZER, Günther [DE/DE]; Durlacher Weg 9a, D-76327 Pfinztal (DE). KREIDLER, Bernd [DE/DE]; Händelstrasse 3, D-76327 Pfinztal (DE). DÖRFLINGER, Ulrike [DE/DE]; Schle- ichlingstrasse 6, D-76327 Pfinztal (DE). DÖGE, Volker [DE/DE]; Biesestrasse 2, D-76229 Karlsruhe (DE). SCHORB, Klaus [DE/DE]; Karlsruher Strasse 114, D-76287 Rheinstetten (DE).		
(74) Anwälte:	PFEIFER, Hans-Peter usw.; Beiertheimer Allee 19, D-76137 Karlsruhe (DE).		
(54) Title:	NON-AQUEOUS ELECTROCHEMICAL CELL		
(54) Bezeichnung:	NICHTWÄSSRIGE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE		
(57) Abstract			
The invention relates to a non-aqueous electrochemical cell (9) comprising a negative electrode (4), an electrolyte solution, and a positive electrode (3). The operational dependability is increased by virtue of the fact that the cell comprises a salt (10) which is provided in a solid state and which is situated in the area of at least one of the electrodes (3, 4).			
(57) Zusammenfassung			
Nichtwässrige elektrochemische Zelle (9) mit einer negativen Elektrode (4), einer Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode (3). Die Betriebssicherheit wird dadurch erhöht, daß die Zelle im Bereich mindestens einer der Elektroden (3, 4) ein Salz (10) im festen Zustand aufweist.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Nichtwässrige elektrochemische Zelle

Die Erfindung betrifft eine nichtwässrige elektrochemische Zelle. Solche Zellen haben große praktische Bedeutung, insbesondere als elektrische Batterien. Sowohl nicht wiederaufladbare Batterien (Primärzellen) als auch wiederaufladbare Batterien (Sekundärzellen) haben in vielen Fällen elektrochemische Zellen mit nichtwässrigen Elektrolyten.

Bei solchen Zellen ist die erforderliche Sicherheit ein wichtiges Problem. Bei vielen Zelltypen kann insbesondere eine starke Erwärmung zu sicherheitskritischen Zuständen führen. Es kann vorkommen, daß das Zellgehäuse platzt oder zumindest undicht wird und schädliche gasförmige oder feste Substanzen oder sogar Feuer austreten. Eine rasche Temperaturerhöhung kann nicht nur durch unsachgemäße Behandlung, sondern auch durch interne oder externe Kurzschlüsse beim Betrieb der Zelle verursacht werden.

Besonders kritisch sind Zellen, bei denen ein starker Temperaturanstieg im Zellinnenraum dazu führt, daß in verstärktem Umfang exotherme Reaktionen stattfinden, die ihrerseits zu einem weiteren Anstieg der Temperatur führen. Dieser selbstverstärkende Effekt wird in der

Fachwelt als "thermal runaway" bezeichnet. Solche Probleme werden vor allem im Zusammenhang mit Alkalimetallzellen, bei denen an den Elektroden als aktive Masse ein Alkalimetall abgeschieden bzw. eingelagert wird, diskutiert.

Zur experimentellen Erprobung werden sogenannte "Nageltests" durchgeführt. Dabei wird ein interner Kurzschluß der Zelle dadurch simuliert, daß die positive und die negative Elektrode der Zelle mit einem Nagel durchgestochen werden. Beispielsweise an Lithium-Ionen-Zellen wurde bei solchen Tests eine starke Temperaturerhöhung und ein heftiger Austritt von brennenden und giftigen Batteriekomponenten beobachtet. In der Praxis können solche Sicherheitsprobleme nicht nur bei mechanischer Beschädigung der Batterie, sondern unter Umständen auch im Normalbetrieb auftreten. Ein besonderes Problem stellt diesbezüglich die Bildung von Dendriten beim Laden an der Elektrode dar, die den Separator der Batterie durchstoßen und einen Kurzschluß zur benachbarten Gegenelektrode bewirken können.

Batteriehersteller versuchen daher durch elektronische, mechanische oder chemische Mechanismen den Lade- bzw. Entladestromkreis so zu kontrollieren, daß der Stromfluß unterhalb einer kritischen Temperatur unterbrochen wird, so daß kein "thermal runaway" auftreten kann. Hierzu werden beispielsweise drucksensible mechanische oder temperatursensible elektronische Schalter in den internen Batterieschaltkreis integriert. Weiterhin wird diskutiert, durch chemische Reaktionen im Elektrolyten oder mechanische Veränderungen des Separators den Stromtransport innerhalb dieser Komponenten irreversibel zu unterbrechen, sobald eine kritische Temperaturschwelle erreicht wird. Schließlich ist es generell gebräuchlich, die Verwendung

genau spezifizierter elektronischer Ladegeräte vorzuschreiben, durch die die Ladeströme und Ladeschlußspannungen streng limitiert werden.

Trotz dieser Maßnahmen ist der Sicherheitsstandard bei vielen nichtwässrigen Zellen nicht in vollem Umfang befriedigend. Beispielsweise werden Li-Ionen-Zellen nur mit Kapazitäten bis 1,3 Ah eingesetzt, weil bei größeren Zellen die Sicherheitsrisiken auf Basis des gegenwärtigen Standes der Technik zu hoch sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Sicherheit nichtwässriger elektrochemischer Zellen auf möglichst einfache und kostengünstige Weise zuverlässig zu erhöhen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine nichtwässrige elektrochemische Zelle mit einer negativen Elektrode, einer Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im Bereich mindestens einer der Elektroden ein Salz im festen Zustand aufweist.

Durch die Erfindung wird eine wesentliche Verbesserung der Betriebssicherheit erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle eines internen Kurzschlusses wird um ein Vielfaches vermindert, wobei der Druckanstieg drastisch reduziert wird, so daß das Risiko des Austritts fester oder gasförmiger Substanzen oder sogar von Feuer entscheidend vermindert wird. Daneben werden in vielen Fällen zusätzliche positive Effekte erzielt. Insbesondere wurde experimentell eine wesentliche Verminderung der Selbstentladung beim Lagern der Zellen beobachtet.

Die Ursachen der vorteilhaften Wirkung der Erfindung sind noch nicht in vollem Umfang aufgeklärt. Es ist anzunehmen, daß das im Bereich der Elektrode angeordnete feste

Salz den Zutritt von Elektrolyt zu der Elektrodenoberfläche verzögert und dadurch sicherheitskritische Reaktionen zwischen an der Oberfläche der Elektrode gebildeten bzw. abgelagerten Substanzen und dem Elektrolyt verlangsamt. Auch die Ausbreitung einer lokalen Erhitzung wird durch das Salz reduziert. Weiter ist davon auszugehen, daß bei einer starken lokalen Temperaturerhöhung das Salz schmilzt. Die dafür benötigte Schmelzwärme wird der Reaktion entzogen. Dieser Effekt dürfte schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Salzes auftreten, weil infolge der in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen sowie infolge von bei lokalen Kurzschlüssen zusätzlich auftretenden Reaktionen Salzmischungen vorliegen, deren Schmelzpunkt erniedrigt ist. Schließlich ist aufgrund der bisherigen experimentellen Erprobung davon auszugehen, daß infolge der Gegenwart des festen Salzes im Bereich der Elektrode im Falle eines Kurzschlusses chemische Reaktionen stattfinden, die die chemischen Gleichgewichte der erwähnten exothermen Reaktionen so verschieben, daß diese nur noch in stark verminderterem Umfang stattfinden.

Besonders bedeutsam ist die durch die Erfindung erreichte erhöhte Sicherheit für Sekundärzellen wegen der mit dem Ladevorgang verbundenen Sicherheitsrisiken. Auch bei Primärzellen werden jedoch durch die Erfindung positive Effekte erzielt.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet der Erfindung sind Zellen, bei denen die negative Elektrode (Anode) im geladenen Zustand ein Metall als aktive Masse enthält. Hierzu gehören insbesondere Zellen, deren aktives Metall ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der zweiten Nebengruppe des Periodensystems (vor allem Zink oder Aluminium) ist. Speziell Lithium-, Natrium- und

Kalziumzellen bergen besondere Sicherheitsrisiken, weil sie im geladenen Zustand an der Anode ein besonders reaktives aktives Metall enthalten. Beispielsweise bei Lithium-Ionen-Akkus wird Lithium in eine Elektrode, die aus Graphit oder einer kohlenstoffhaltigen Verbindung besteht, eingelagert. Der Elektrolyt dieser Zellen basiert auf einem organischen Lösungsmittel. Diese Bestandteile können bei äußerer Hitzeeinwirkung oder infolge von Kurzschluß verursachter plötzlicher Erwärmung heftig reagieren.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Erfindung sind Zellen, bei denen die negative Elektrode im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, ein auf Schwefeldioxid basierender Elektrolyt verwendet wird und beim Entladen der Zelle Ionen des aktiven Metalls in die positive Elektrode eingelagert werden. Beim Laden einer solchen Zelle wird das aktive Metall auf der negativen Elektrode abgeschieden. Als "auf SO₂ basierende Elektrolyten" (SO₂-based electrolyte) werden Elektrolytlösungen bezeichnet, die SO₂ nicht nur als Zusatz in geringer Konzentration enthalten, sondern bei denen die Beweglichkeit einer das aktive Metall enthaltenden Spezies durch das SO₂ gewährleistet wird, das SO₂ also ein Lösungsmittel für die Spezies darstellt, die in dem Elektrolyt die Ladung, d.h. die Ionen des aktiven Metalls, transportiert. Solche Zellen können vollständig anorganisch in dem Sinne sein, daß sie weder Kohlenstoff noch organische Bestandteile enthalten.

Besondere praktische Bedeutung haben auch unter derartigen Zellen diejenigen, bei denen das aktive Metall der negativen Elektrode ein Alkalimetall, insbesondere Lithium oder Natrium ist. In diesem Fall wird die ladungstransportierende Spezies in dem Elektrolyt in der

Regel von Ionen eines Leitsalzes, vorzugsweise eines Tetrachloroaluminats des Alkalimetalls, beispielsweise LiAlCl_4 , gebildet. Besonders vorteilhaft sind dabei Zellen, deren positive Elektrode ein Metalloxid, speziell eine Interkalationsverbindung, enthält. Eine derartige Zelle ist beispielsweise in dem US-Patent 5,213,914 beschrieben.

Um seine positive Wirkung zu entfalten, muß das feste Salz in dem Sinne "im Bereich" der Elektrode angeordnet sein, daß es auf die in sicherheitskritischen Situationen in der unmittelbaren Umgebung der Elektrodenoberfläche ablaufenden exothermen Reaktionen einwirkt. Bevorzugt ist das Salz ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF , NaCl oder LiCl . Ein unmittelbarer Kontakt zwischen der Elektrode und dem Salz ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch ist es in der Regel bevorzugt, wenn zumindest bei einem Teil des Lade- und Entladezyklus der Zelle ein Kontakt zu der Elektrode, speziell zu einer an der Elektrode gebildeten aktiven Masse, besteht.

Vorzugsweise sollte das Salz eine poröse Struktur haben. Eine poröse Struktur des Salzes ist besonders bei solchen Zellen vorteilhaft, bei denen an der Elektrode, in deren Bereich sich das feste Salz befindet, beim Laden oder Entladen eine Ablagerung einer aktiven Masse stattfindet, d.h. das Volumen der aktiven Masse zunimmt. Bei solchen Zellen sollte die poröse Struktur des Salzes so ausgebildet und angeordnet sein, daß die beim Laden oder Entladen der Zelle an der Elektrode zunehmende aktive Masse in die Poren der porösen Salzstruktur eindringt. Dadurch wird erreicht, daß das Salz in großflächigem Kontakt zu beim Laden oder Entladen der Zelle an der Elektrode gebildeten Substanzen, die zu sicherheitskritischen Zuständen führen können bzw. die im Fall eines "thermal runaway" Wärme

abgeben, steht. Dieser großflächige Kontakt erhöht die Wirksamkeit des Salzes.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert; es zeigen:

- Fig. 1 Eine perspektivische Darstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle mit durchsichtigem Gehäuse,
- Fig. 2 eine Prinzipdarstellung der Anordnung einer Schüttung aus festem Salz zwischen einer Elektrode und einem Separator,
- Fig. 3 eine Prinzipdarstellung entsprechend Figur 2 mit einer Salzstruktur in Form einer porösen Feststoffschicht.
- Fig. 4 eine Prinzipdarstellung entsprechend Figur 3 mit einer alternativen Ausführungsform einer Salzstruktur in Form einer porösen Feststoffschicht.

Die in Figur 1 dargestellte Batterie 1 hat ein Gehäuse 2, das durchsichtig dargestellt ist, um den Aufbau im Inneren sichtbar zu machen. In der Praxis besteht das Gehäuse 2 aus undurchsichtigem Stahlblech.

In dem Gehäuse 2 sind mehrere positive Elektroden 3 und negative Elektroden 4 zu erkennen, die jeweils von einem Separator 5 getrennt sind. Wie in der Batterietechnik weitgehend gebräuchlich, bilden die Elektroden 3,4 Schichten mit im Verhältnis zu ihrer Flächenausdehnung geringer Dicke. Die Flächenausdehnung der Separatoren ist vorzugsweise etwas größer als die der Elektroden. Die Anordnung ist - wie dargestellt - insgesamt sandwichartig, wobei jeweils eine positive Elektrode 3 und eine negative

Elektrode 4 von einem dazwischen angeordneten Separator 5 getrennt sind. Zwischen der negativen Elektrode 4 und dem Separator 5 befindet sich ein Salz 10 im festen Zustand.

Der Innenraum des Gehäuses 2 ist mindestens bis zur Oberkante der Elektroden mit einem nicht dargestellten Elektrolyt gefüllt. Die Elektroden sind mittels nicht dargestellter Drähte an externe Batteriekontakte 7,8 angeschlossen. Jeweils eine positive Elektrode 3, eine negative Elektrode 4 und der dazwischen befindliche Elektrolyt bilden eine elektrochemische Zelle.

In Figur 1 ist beispielhaft eine Anordnung mit drei negativen Elektroden 4 und zwei positiven Elektroden 3 dargestellt. Im dargestellten Fall, bei dem die positive Elektrode von einer Schicht einer Interkalationsverbindung eines Metalloxids gebildet wird, entspricht die Dicke der Salzschicht zwischen der negativen Elektrode 4 und dem benachbarten Separator 5 näherungsweise der Dicke der positiven Elektrode. Vielfach ist jedoch eine geringere Dicke der Salzschicht ausreichend. Sie beträgt bevorzugt höchstens 70 %, besonders bevorzugt höchstens 50 % der Dicke der positiven Elektrode.

Abgesehen von dem im Bereich der negativen Elektrode vorgesehenen Salz 10 ist die Anordnung konventionell. Es können auch andere vorbekannte Zell- bzw. Batteriekonstruktionen verwendet werden.

Figur 2 zeigt schematisch und vergrößert die Anordnung einer porösen Struktur 11 des Salzes 10 im Bereich einer Elektrode, hier einer negativen Elektrode 4. Dabei kann die poröse Struktur 11 eine lose Schüttung von Salzkörnern sein. Die Elektrode 4 und der Separator 5 werden bei der Herstellung der Batterie zunächst mit Abstand

montiert und danach wird der dazwischen vorhandene Zwischenraum 12 mit Salz gefüllt. Dabei muß durch geeignete konstruktive Maßnahmen sichergestellt werden, daß die Salzschüttung nicht aus dem Zwischenraum 12 herausrieseln kann. Am einfachsten läßt sich dies dadurch erreichen, daß, wie in Fig. 1 zu erkennen ist, alle in der Batterie 1 nach Montage der Elektroden und Separatoren verbleibenden Hohlräume mit dem Salz 10 gefüllt werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, an den Stirnseiten der Zwischenräume 12 Begrenzungswände (vorzugsweise aus einem anorganischen, elektrisch isolierenden Material wie beispielsweise Keramik) vorzusehen, die das Herausrieseln des Salzes 10 aus den Zwischenräumen 12 verhindern.

Alternativ kann die in Fig. 2 dargestellte poröse Struktur 11 ein Verbund von Salzpartikeln sein, der beispielsweise durch Verkleben (z.B. mittels eines keramischen Bindemittels) oder Zusammensintern von Salzkörnern gebildet ist.

Figur 3 zeigt schematisch eine Ausführungsform, bei der das Salz 10 in einem porösen Feststoff-Schichtmaterial 17 enthalten ist. Bei der dargestellten Ausführungsform ist das Schichtmaterial dadurch realisiert, daß ein poröses Trägermaterial 18 derartig mit dem Salz 10 beschichtet ist, daß seine Poren 19 nicht vollständig geschlossen sind. Das Trägermaterial kann beispielsweise ein Tragkörper aus einem chemisch inerten formstabilen Material, wie beispielsweise Glas oder Oxidkeramik sein. Die Beschichtung mit Salz kann durch Eintauchen in eine hochkonztrierte (vorzugsweise gesättigte) Salzlösung und anschließendes Verdampfen des Wassers erfolgen. Da ein solches Verfahren verhältnismäßig aufwendig ist, erscheint es für die Mehrzahl der Anwendungen weniger bevorzugt,

jedoch sind Anwendungsfälle möglich, bei denen die mit der Verwendung eines starren porösen Tragkörpers verbundene erhöhte mechanische Stabilität der porösen Salzstruktur vorteilhaft ist und den erhöhten Herstellungs aufwand rechtfertigt.

Als Trägermaterial 18 kann statt eines starren Tragkörpers auch eine flexible Faserverbundstruktur, beispielsweise in Form von Filz, Vlies oder Gewebe, verwendet werden. Um eine solche Faserverbundstruktur derartig mit Salz 10 zu beschichten, daß die Poren 19 nicht vollständig verschlossen werden, eignet sich ein Imprägnierungsvor gang, bei dem die Faserverbundstruktur (beispielsweise durch Tauchen oder Spritzen) mit einer relativ dünnflüssigen Flüssigkeit benetzt wird, die ein geeignetes Bindemittel und das Salz 10 enthält. Als Bindemittel kommen für diesen Zweck insbesondere inerte Polymere, vor allem Fluorpolymere, in Betracht. Auch die Faserverbundstruktur kann aus einem inerten Polymer bestehen. Daneben sind inerte anorganische Fasermaterialien, insbesondere Glasfasern, geeignet.

Die Korngröße der porösen Struktur 11 kann in erheblichen Grenzen variieren. Die experimentelle Erprobung poröser Salzstrukturen ohne weitere Bestandteile hat ergeben, daß die sicherheitserhöhende Wirkung bis zu einer gewissen Grenze mit abnehmender Korngröße besser wird. Bei sehr kleinen Korngrößen ist jedoch eine Verschlechterung der Sicherheitswirkung beobachtet worden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß eine aktive Masse, deren Volumen auf der Oberfläche der Elektrode 4 während des Lade- oder Entladevorgangs zunimmt, in eine extrem feinporige Struktur nicht mehr eindringen kann, sondern das Salz von der Oberfläche der Elektrode weg verdrängt. Um diesen Effekt zu verhindern, darf die Struktur, in der das Salz

vorliegt, nicht zu feinporig sein. Außerdem sollte durch konstruktive Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß die poröse Struktur 11 so an der Oberfläche der Elektrode 4 fixiert wird, daß eine an der Elektrodenoberfläche gebildete aktive Masse in ihre Poren eindringt, ohne das Salz insgesamt wegzudrücken. Diesbezüglich ist eine poröse Struktur im Form eines Verbundes aus Salzpartikeln oder eine mittels eines porösen Feststoff-Schichtmaterials gebildete poröse Struktur gegenüber einer losen Schüttung vorteilhaft. Die im Einzelfall optimale Korngröße muß experimentell bestimmt werden. Generell haben sich bei Salzschüttungen mittlere Korngrößen zwischen 100 µm und 500 µm bewährt.

Figur 4 zeigt - wiederum als stark schematisierte Prinzipdarstellung - eine Ausführungsform, bei der das Schichtmaterial 17 aus einer Mischung 20 besteht, die das Salz und ein Bindemittel enthält. In der praktischen Erprobung dieser Ausführungsform wurde Polytetrafluorethylen intensiv mit dem Salz gemischt, das Gemisch zu einer Folie mit etwa 0,5 mm Stärke ausgewalzt und die Folie mechanisch mittels einer Nadelwalze perforiert. Dabei ergeben sich Poren 19, die, wie in Figur 4 dargestellt, die Feststoffsicht gerade durchdringen. Bei der Herstellung größerer Stückzahlen können jedoch auch andere bekannte Verfahren zur Herstellung poröser Kunststoffsichten auf Basis eines Polymers mit ausreichenden Bindungseigenschaften verwendet werden, in deren Rezeptur das Salz integriert wird. Auch hier sind vor allem Fluorpolymere geeignet.

Eine solche Ausführungsform hat den Vorteil, daß die poröse Struktur des Salzes 10 nicht durch das reine Salz, sondern durch die Porosität des Salz-Bindemittel-Verbundes bestimmt wird. Dadurch ist die Porengröße des Fest-

stoff-Schichtmaterials 17 unabhängig von der Korngröße des Salzes. Deswegen kann bei dieser Ausführungsform vorteilhafterweise eine extrem fein gemahlenes Salz mit einer mittleren Korngröße von weniger als 50 µm in einer Struktur verwendet werden, deren Poren groß genug sind, um das gewünschte Eindringen der an der Elektrodenoberfläche gebildeten aktiven Masse in die Poren des Schichtmaterials zu ermöglichen.

Die erläuterten Ausführungsformen zeigen, daß als Feststoff-Schichtmaterial sowohl starre als auch elastische Materialien in Betracht kommen, die die erforderlichen Voraussetzungen für den vorliegenden Anwendungsfall erfüllen. Hierzu gehört, daß sie eine im Verhältnis zu ihrer Flächenausdehnung dünne Schicht bilden, die parallel zu der Elektrode, in deren Bereich sich das Salz befinden soll, angeordnet werden können. Außerdem muß das Material eine ausreichende Menge Salz pro Volumeneinheit enthalten. Dies läßt sich im wesentlichen auf zwei Wegen erreichen, nämlich einmal durch Verwendung eines porösen Trägermaterials, das derartig mit Salz beschichtet wird, daß die Poren nicht vollständig geschlossen sind und andererseits dadurch, daß das poröse Schichtmaterial selbst aus einer Mischung besteht, die das Salz enthält.

Die erforderliche Menge des festen Salzes im Bereich einer Elektrode sollte im Einzelfall experimentell festgelegt werden. Als Richtschnur kann man die Molzahl des Salzes in Relation zu der Molzahl der maximal an der Elektrode abgelagerten aktiven Masse ansehen. In der Regel sollte die Molzahl des Salzes mindestens der 0,1-fachen, bevorzugt mindestens der 0,3-fachen Molzahl der maximalen aktiven Masse entsprechen.

Beispiele:

Die Erfindung wurde mittels eines Versuchsaufbaus mit folgenden Merkmalen erprobt:

- Positive Elektrode: Interkalationselektrode aus 3 g LiCoO₂.
- Negative Elektrode: Blech aus Nickel mit einer Stärke von 0,05 mm, auf dessen Oberfläche während des Ladens der Zelle Lithium abgelagert wurde.
- Elektrolyt auf Basis von SO₂ mit LiAlCl₄ als Leitsalz mit einem SO₂/LiAlCl₄-Verhältnis von 1,5 in einer Menge von etwa 8 ml.

Die Zelle wurde auf ihre volle Kapazität von etwa 580 mAh aufgeladen und dann einem Nageltest unterworfen, bei dem ein Nagel durch die negative Elektrode und den Separator bis in die positive Elektrode durchgestochen und die Reaktion mit einer Hochgeschwindigkeits-Videoaufzeichnung beobachtet wurde.

Experimentelle Beobachtungen, die bei einem durch den Nageltest erzeugten künstlichen Kurzschluß unter sonst gleichen Bedingungen mit unterschiedlichen festen Salzen (jeweils etwa 1 g) im Bereich der negativen Elektrode gemacht wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

	ohne Salz	NaCl	CaCl	LiCl	LiF
Reaktions- Geschwindigkeit	100 ms	1,5 s	0,8 s	1-2 s	1-3 s
Beobachtungen	Heftige Reaktion; starke Rauchent- wicklung; große Flammen- front; Elektroden- front; blech zer- stört	kaum Rauchent- wicklung; kleine Flammen- front; Elektroden- front; blech noch gut erhalten	geringe Rauchent- wicklung; kleine Flammen- front; Elektroden- front; blech nur stellenweise zerstört	Flammenfront in dem Bereich, wo sich kein Salz befindet	geringe Rauchent- wicklung; kleine selbst- löschende Flammen- front

Es zeigt sich sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch hinsichtlich der Beobachtung des Reaktionsverlaufes eine dramatische Verbesserung des Sicherheitsverhaltens der Zelle durch das im Bereich der Elektrode angeordnete feste Salz. Statt der reinen Salze können auch Salzmischungen, wie beispielsweise eine Mischung aus LiF und LiCl verwendet werden.

Daneben wurde im Rahmen der gleichen Experimente das Selbstentladungsverhalten untersucht. Dabei wurde die Zelle bei einer Temperatur von 50°C, also einer Temperatur, die deutlich oberhalb der normalen Anwendungsbedingungen liegt, für 24 Stunden gelagert. Die Zelle ohne Salz im Bereich der Elektrode war nach 24 Stunden zu praktisch 100% entladen. Hingegen betrug bei den Zellen mit LiCl und LiF die Selbstentladung nur 30% bzw. 20%. Auch die Selbstentladung der Zellen wird somit durch die Gegenwart des Salzes im Bereich der Elektrode sehr positiv beeinflußt.

Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder ist die positive Wirkung des Salzes zum Teil durch die weiter oben erläuterten physikochemischen Effekte (Verlangsamung des Zutritts von Elektrolyt zu der Elektrodenoberfläche und Verlangsamung der Ausbreitung einer lokalen Erhitzung; Wärmeverbrauch als Schmelzwärme) zu erklären. Daneben sind die nachfolgenden Überlegungen zu berücksichtigen.

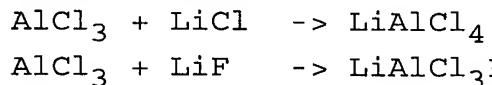
Es ist davon auszugehen, daß sicherheitskritische Reaktionen, insbesondere der "thermal runaway" mit der Bildung einer Deckschicht, insbesondere auf der negativen Elektrode von Alkalimetallzellen, zusammenhängen.

Beispielsweise im Falle der Zelle $\text{Li}|\text{LiAlCl}_4|\text{LiCoO}_2$ reagiert das Lithium mit dem Schwefeldioxid zu einer Deckschicht aus $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Gleichzeitig findet eine Lösungsreaktion in der Elektrolytlösung statt, bei der sich das $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu Li^+ und $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ auflöst. Unter normalen Betriebsbedingungen sind damit keine Probleme verbunden, weil die stark exotherme Deckschicht-Bildungsreaktion nur langsam stattfindet.

Wenn jedoch aus irgendwelchen Gründen die Temperatur ansteigt, nimmt die Löslichkeit der Deckschicht zu. Damit erfolgt ein leichterer Zutritt des Elektrolyts zu dem auf der Elektrodenoberfläche abgelagerten Lithium und die exotherme Deckschicht-Bildungsreaktion wird stark beschleunigt. Die damit verbundene Wärmeerzeugung führt zu einem selbstverstärkenden Effekt, der einen "thermal runaway" verursachen kann. Es ist davon auszugehen, daß durch die Gegenwart des festen Salzes die Deckschicht-Bildungsreaktion stark verlangsamt wird und dies zu der beschriebenen entscheidenden Verbesserung der Betriebssicherheit beiträgt. Ähnliche Mechanismen gelten auch für andere Zellen. Insbesondere in Lithium-Ionen-Akkus findet

auf der negativen Elektrode (die üblicherweise aus Graphit oder einer Kohlenstoffverbindung besteht) eine Deckschichtbildung statt, die eine wesentliche Ursache der Sicherheitsprobleme ist.

Vielfach werden zusätzliche Probleme durch exotherme Nebenreaktionen verursacht, die bei erhöhter Temperatur verstärkt stattfinden. Beispielsweise zerfällt LiAlCl_4 , das Leitsalz des Elektrolyten der oben beschriebenen Zelle in LiCl und AlCl_3 . Während diese Reaktion selbst nur schwach exotherm ist, führt sie zu stark exothermen Folgereaktionen des AlCl_3 . Es ist anzunehmen, daß das feste Salz mit dem AlCl_3 reagiert, wobei für die Salze LiF und LiCl beispielsweise folgende Reaktionsmechanismen in Frage kommen:



Vorteilhaft bei diesen Reaktionen ist nicht nur, daß das AlCl_3 abreagiert und damit den erwähnten exothermen Nebenreaktionen entzogen wird, sondern auch, daß die Reaktionsprodukte der beschriebenen Reaktionen feste Substanzen sind, deren Bildung nicht - wie bei Gasen - mit einem raschen Druckanstieg und der daraus resultierenden Explosionsgefahr verbunden ist.

Ansprüche

1. Nichtwässrige elektrochemische Zelle (9) mit einer negativen Elektrode (4), einer Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode (3), **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im Bereich mindestens einer der Elektroden (3,4) ein Salz (10) im festen Zustand aufweist.
2. Zelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz (10) in einer porösen Struktur (11) vorliegt.
3. Zelle nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Struktur eine körnige Schüttung (11) des Salzes (10) ist.
4. Zelle nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Struktur (11) ein Verbund von Salzpartikeln ist.
5. Zelle nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz (10) in einem porösen Feststoff-Schichtmaterial (17) enthalten ist.
6. Zelle nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das poröse Feststoff-Schichtmaterial (17) ein Trägermaterial (18) enthält, das derartig mit Salz (10) beschichtet ist, daß die Poren (19) nicht vollständig geschlossen sind.

7. Zelle nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das poröse Schichtmaterial aus einer Mischung besteht, die das Salz und ein Bindemittel enthält.
8. Zelle nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel ein Polymer, insbesondere ein Fluorpolymer enthält.
9. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Laden oder Entladen der Zelle an der Elektrode (3,4) eine aktive Masse abgelagert wird und das Salz (10) so ausgebildet und angeordnet ist, daß es in Kontakt zu der aktiven Masse steht.
10. Zelle nach den Ansprüchen 2 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Struktur des Salzes (10) so ausgebildet und angeordnet ist, daß die beim Laden oder Entladen abgelagerte aktive Masse der Elektroden in ihre Poren eindringt.
11. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz (10) ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF, NaCl oder LiCl, ist.
12. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolytlösung auf Schwefeldioxid basiert.
13. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems.

14. Zelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Masse Lithium, Natrium, Kalzium, Zink oder Aluminium ist.
15. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz (10) im Bereich der negativen Elektrode (4) angeordnet ist.
16. Zelle nach einem der Ansprüche 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (3) ein Metalloxid enthält.
17. Zelle nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (3) eine Interkalationsverbindung enthält.

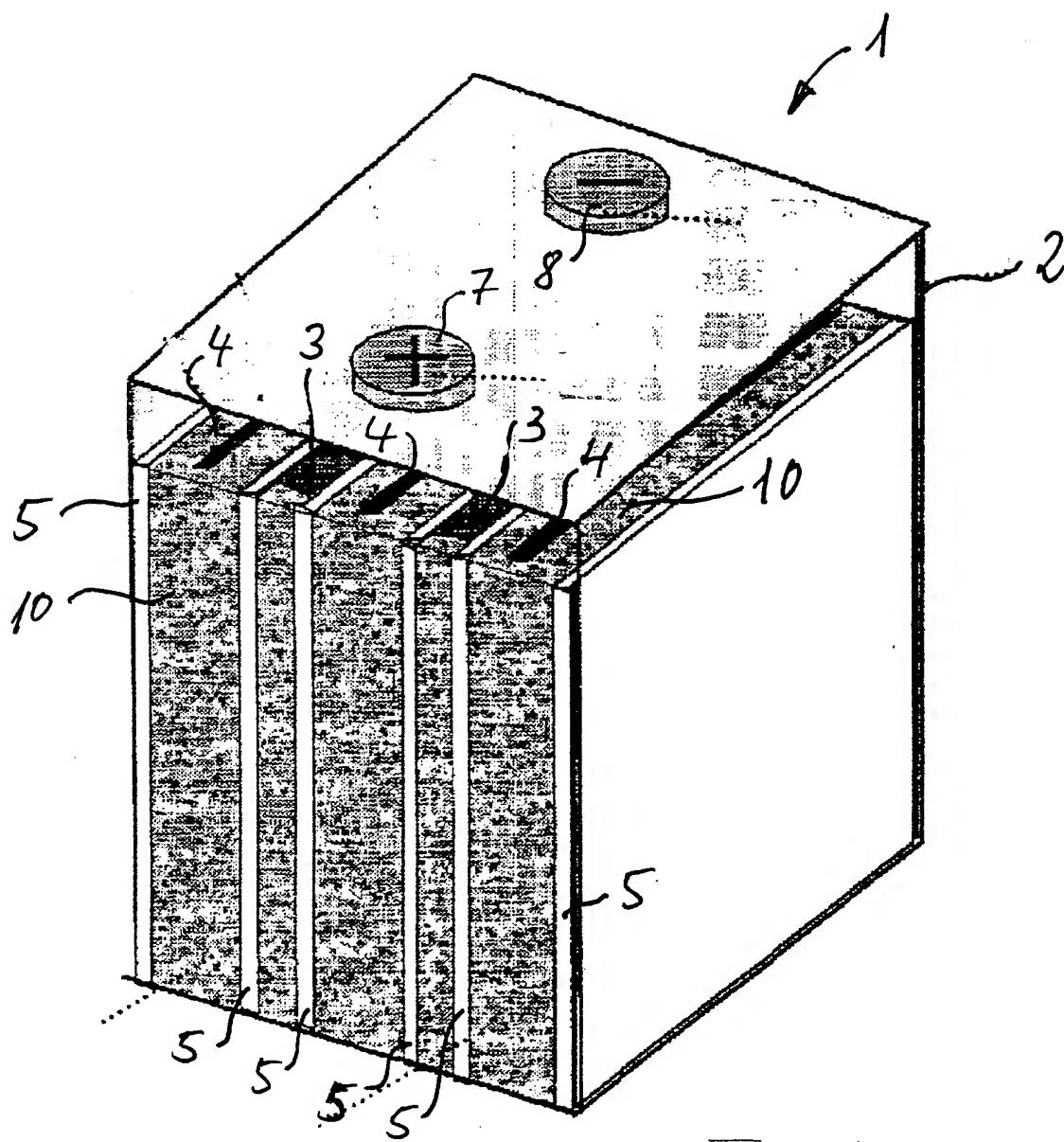


Fig. 1

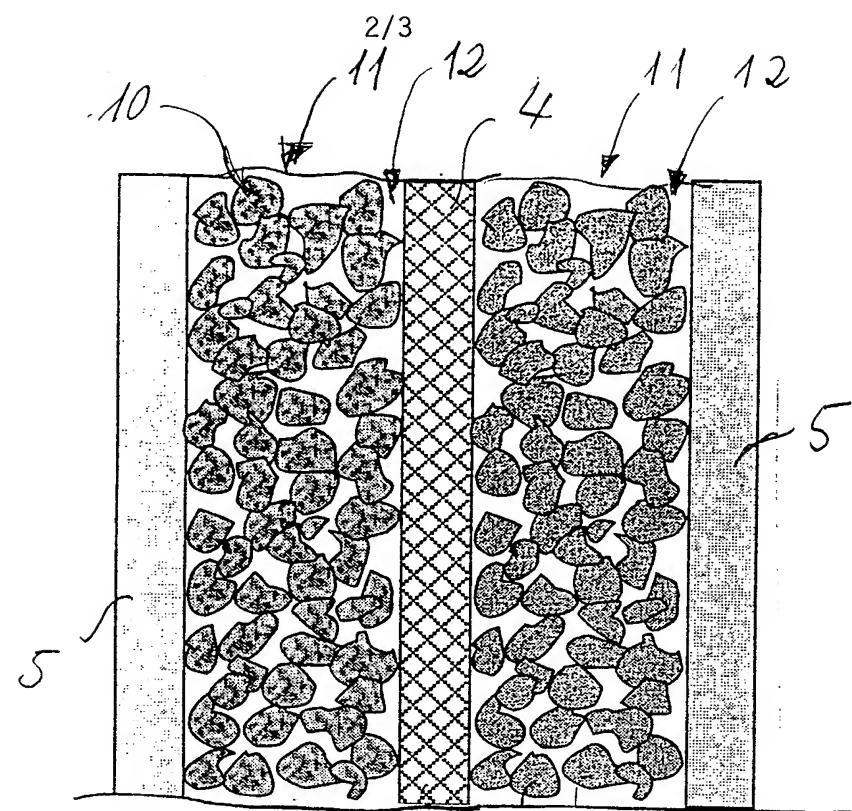


Fig 2

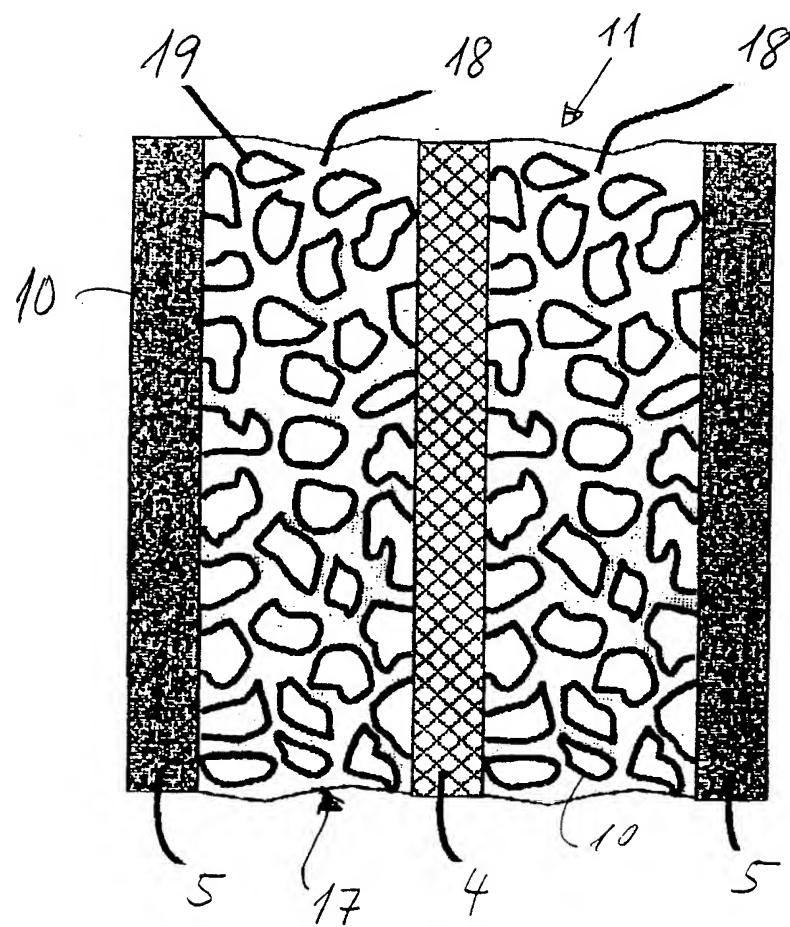


Fig 3

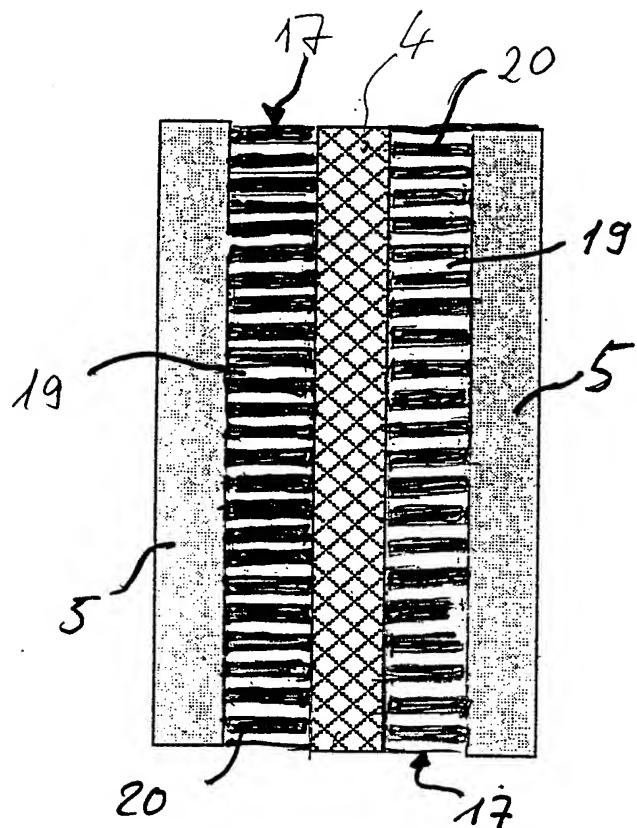


Fig 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M10/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 320 (E-651), 30 August 1988 (1988-08-30) & JP 63 086355 A (FUJI ELELCTROCHEM CO LTD), 16 April 1988 (1988-04-16) abstract ---	1,11, 13-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 320 (E-651), 30 August 1988 (1988-08-30) & JP 63 086358 A (FUJI ELELCTROCHEM CO LTD), 16 April 1988 (1988-04-16) abstract ---	1,2,11, 13,14
X	US 4 407 910 A (CATANZARITE VINCENT O) 4 October 1983 (1983-10-04) column 2, line 1 -column 3, line 68 column 6, line 1 -column 8, line 41 ---	1,2,5, 13-15
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2000

Date of mailing of the international search report

19/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Vos, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/DE 00/00177

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 59387 A (MERCKAERT LOUIS ;SOLVAY (BE)) 30 December 1998 (1998-12-30) claims 1-19 ---	1,2
P, X	FR 2 775 124 A (FUJITSU LTD) 20 August 1999 (1999-08-20) claims 1-15 ---	1,2,5-8, 14-17
A	EP 0 391 694 A (HOECHST CELANESE CORP) 10 October 1990 (1990-10-10) column 3, line 17-52 column 6, line 11 -column 9, line 43; claims 1-46 ---	1,2,5,6
A	US 4 844 993 A (CHANG ON-KOK ET AL) 4 July 1989 (1989-07-04) claims 1-6 ---	1,11-14
A	US 4 382 117 A (KUNZE DIETER) 3 May 1983 (1983-05-03) the whole document ---	1-5
A	US 5 741 608 A (FUJIWARA NOBUHIRO ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21) claims 1-20 -----	1,2,4-8, 13,14, 16,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00177

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 63086355	A	16-04-1988	JP JP	1889388 C 6010984 B	07-12-1994 09-02-1994
JP 63086358	A	16-04-1988	JP JP	1896446 C 6016418 B	23-01-1995 02-03-1994
US 4407910	A	04-10-1983	NONE		
WO 9859387	A	30-12-1998	GB AU	2327293 A 8630198 A	20-01-1999 04-01-1999
FR 2775124	A	20-08-1999	JP	11233150 A	27-08-1999
EP 0391694	A	10-10-1990	US CA DE DE ES IL JP JP JP KR	4973532 A 2013202 A,C 69014148 D 69014148 T 2064617 T 93987 A 2032395 C 3062449 A 7070309 B 9501254 B	27-11-1990 05-10-1990 22-12-1994 23-03-1995 01-02-1995 25-01-1994 19-03-1996 18-03-1991 31-07-1995 15-02-1995
US 4844993	A	04-07-1989	DE DE JP WO	3918217 A 8906850 U 4500288 T 9002424 A	08-03-1990 05-10-1989 16-01-1992 08-03-1990
US 4382117	A	03-05-1983	DE	2847464 A	14-05-1980
US 5741608	A	21-04-1998	JP	9161757 A	20-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00177

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M10/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 320 (E-651), 30. August 1988 (1988-08-30) & JP 63 086355 A (FUJI ELELCTROCHEM CO LTD), 16. April 1988 (1988-04-16) Zusammenfassung ---	1,11, 13-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 320 (E-651), 30. August 1988 (1988-08-30) & JP 63 086358 A (FUJI ELELCTROCHEM CO LTD), 16. April 1988 (1988-04-16) Zusammenfassung ---	1,2,11, 13,14
X	US 4 407 910 A (CATANZARITE VINCENT O) 4. Oktober 1983 (1983-10-04) Spalte 2, Zeile 1 -Spalte 3, Zeile 68 Spalte 6, Zeile 1 -Spalte 8, Zeile 41 ---	1,2,5, 13-15
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

8. Juni 2000

19/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Vos, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 59387 A (MERCKAERT LOUIS ; SOLVAY (BE)) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Ansprüche 1-19 ---	1,2
P, X	FR 2 775 124 A (FUJITSU LTD) 20. August 1999 (1999-08-20) Ansprüche 1-15 ---	1,2,5-8, 14-17
A	EP 0 391 694 A (HOECHST CELANESE CORP) 10. Oktober 1990 (1990-10-10) Spalte 3, Zeile 17-52 Spalte 6, Zeile 11 -Spalte 9; Zeile 43; Ansprüche 1-46 ---	1,2,5,6
A	US 4 844 993 A (CHANG ON-KOK ET AL) 4. Juli 1989 (1989-07-04) Ansprüche 1-6 ---	1,11-14
A	US 4 382 117 A (KUNZE DIETER) 3. Mai 1983 (1983-05-03) das ganze Dokument ---	1-5
A	US 5 741 608 A (FUJIWARA NOBUHIRO ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) Ansprüche 1-20 -----	1,2,4-8, 13,14, 16,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 63086355 A	16-04-1988	JP 1889388 C JP 6010984 B		07-12-1994 09-02-1994
JP 63086358 A	16-04-1988	JP 1896446 C JP 6016418 B		23-01-1995 02-03-1994
US 4407910 A	04-10-1983	KEINE		
WO 9859387 A	30-12-1998	GB 2327293 A AU 8630198 A		20-01-1999 04-01-1999
FR 2775124 A	20-08-1999	JP 11233150 A		27-08-1999
EP 0391694 A	10-10-1990	US 4973532 A CA 2013202 A,C DE 69014148 D DE 69014148 T ES 2064617 T IL 93987 A JP 2032395 C JP 3062449 A JP 7070309 B KR 9501254 B		27-11-1990 05-10-1990 22-12-1994 23-03-1995 01-02-1995 25-01-1994 19-03-1996 18-03-1991 31-07-1995 15-02-1995
US 4844993 A	04-07-1989	DE 3918217 A DE 8906850 U JP 4500288 T WO 9002424 A		08-03-1990 05-10-1989 16-01-1992 08-03-1990
US 4382117 A	03-05-1983	DE 2847464 A		14-05-1980
US 5741608 A	21-04-1998	JP 9161757 A		20-06-1997